UNTERSUCHUNGEN IN DER REIHE DES CYCLOHEXANS.

München 1926.

Paul G A R B S C H .

UNTERSUCHUNGEN IN DER REIHE DES CYCLOHEXANS.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Philosophischen Fakultät, Sektion II,

der

Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt

im Oktober 1926

von

Paul GARBSCH

aus

Reindörfel in Schlesien.

Berichterstatter: Geh.Rat Prof.Dr.H.WIELAND.

Tag der mündlichen Prüfung: 12.I.1927.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet!

Die vorliegende Arbeit ist auf Anregung und unter Leitung von Herrn Geheimrat Professor Dr.H.WIELAND im Chemischen Institut der Universität zu Freiburg und im Laboratorium des Staates zu München angefertigt worden.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Geheimrat Professor Dr.H.WIELAND

für die jederzeit freundliche Anweisung und gütige Hilfe bei der Ausführung vorliegender Arbeit auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

EINLEITUNG.

Von cyklischen Nitroketonen ist in der chemischen Literatur bisher nur das ß-Nitro-α-hydrindon ($C_6H_4\langle{}^{CO}_{CH_2}\rangle CH\cdot NO_2$) von THIELE und WEITZ[1] beschrieben worden.

An Derivaten dieses Körpers konnten Verfasser aber nur den Methyläther bezw. das Acetat der entsprechenden Enolform darstellen. Aus der Reihe des Cyclohexans war bisher noch kein Nitroketon bekannt. Nachdem WIELAND und BLÜMICH[2] das Nitrocyclohexen isoliert hatten, lag es nahe, von diesem Körper ausgehend die Darstellung des o-Nitro-cyclohexanons zu versuchen. SCHÄFER[3] erhielt so 1-Nitro-1,2-dibrom-cyclohexan, konnte aber das Nitroketon durch Verseifung des Dibromids nicht gewinnen.

Die folgende Arbeit umfasst drei Abschnitte. In dem einen wird die Wiederholung der Versuche von SCHÄFER[3] zur Spaltung des Pseudonitrosits des Cyclohexens beschrieben, in dem zweiten die Fortsetzung der Untersuchungen über das oben erwähnte 1-Nitro-1,2-dibrom-cyclohexan. Ferner gehört hierher die Darstellung des o-Nitro-cyclohexanons durch Kondensation von Cyclohexanon mit Äthylnitrat und Kaliumäthylat, sowie die Beschreibung dieses Nitroketons der Cyclohexanreihe

---

1) THIELE u. WEITZ, A. 377, 15 (1910).

2) WIELAND u. BLÜMICH, A. 424, 75 (1921).

3) Diss. SCHÄFER, Freiburg 1924.

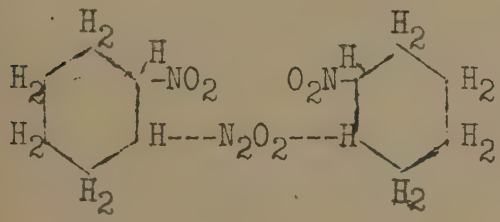
und einiger seiner Derivate. Der dritte Teil vorliegender Untersuchung bezweckte den Nachweis der katalytischen Hydrierbarkeit der Doppelbindung in offenen wie in geschlossenen Enoläthern, ausgeführt am α-Phenyl-vinyl-äthyl-äther und dem zu diesem Zweck dargestellten Δ_1-Cyclo-hexenol-(1)-methyl-äther. Bei letzterem sollten weiterhin die bei der Umsetzung mit Benzopersäure und mit Stickstoffdioxyd entstehenden Produkte festgestellt werden.

THEORETISCHER TEIL.

I. Über das Pseudonitrosit des Cyclohexens.

Das Pseudonitrosit des Cyclohexens (I)[4] entsteht neben Nitro-cyclohexen bei der Einwirkung von Stickoxyden auf den Kohlenwasserstoff. SCHÄFER[5] hat diesen Körper bereits eingehend untersucht und den verschiedensten Spaltungen unterworfen. Bei Wiederholung und teilweiser Abänderung der Versuchsbedingungen wurden die Angaben bestätigt gefunden.

In der Regel werden die Pseudonitrosite beim Kochen in Alkohol in die monomolekulare Form, in die Oxime von Nitroketonen, übergeführt, wie das von WIELAND[6] bei einer Reihe von Pseudonitrositen beschrieben ist. Beim Cyclohexen-pseudonitrosit (I) wäre dabei die Bildung des Nitro-cyclohexanon-oxims (II) zu erwarten gewesen.

I.  II.

Da die Nitroxime[6] beim Kochen mit verdünnten Säuren meist leicht Hydroxylamin abspalten und dabei dann in die zugehörigen Nitroketone übergehen, würde sich hier

---

4) WIELAND und BLÜMICH, A. 424, 86 (1921); vgl. v.BAEYER, A. 278, 110 (1894).

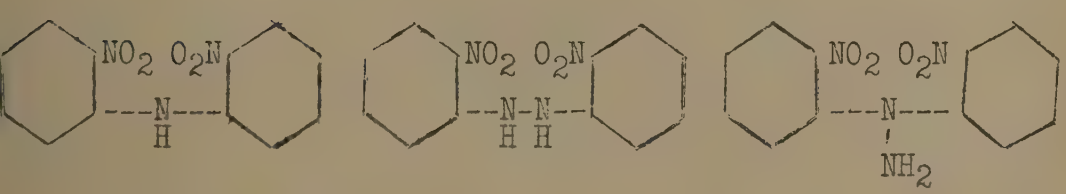
5) Diss. SCHÄFER, S.10.

6) WIELAND, A. 329, 232 (1903).

ein Weg bieten, zum α-Nitro-cyclohexanon zu gelangen. Es war zwar möglich, das Pseudonitrosit des Cyclohexens, das in Alkohol unlöslich ist, durch längeres Kochen mit abs. Äthylalkohol in Lösung zu bringen, ohne dass weitgehende Zersetzung eingetreten sein konnte, da sich bei einem Versuch im Bombenrohr kein Druck gebildet hatte, aber es wurden immer nur ölige Produkte erhalten. Die Isolierung des Oxims gelang nicht.

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf das Pseudonitrosit erhielt SCHÄFER das sekundäre Amin (III), dessen Konstitution noch durch Überführung in das zugehörige Nitrosamin bewiesen worden war, bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat den Hydrazokörper (IV); daneben wurde noch die asym. Formulierung (V) des Hydrazinderivates erörtert.

III. IV. V.



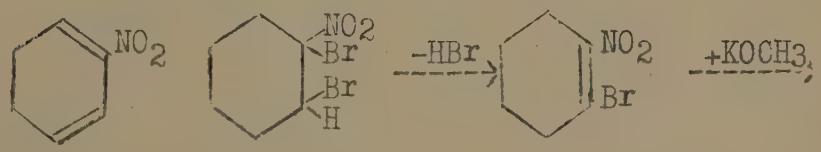
Auch nach den neuen Versuchen ist die Hydrazoformel (IV) nicht sicher bewiesen, zumal sich das erhaltene Hydrazinderivat mit Silberoxyd in feuchtem Äther nicht oxydieren liess.

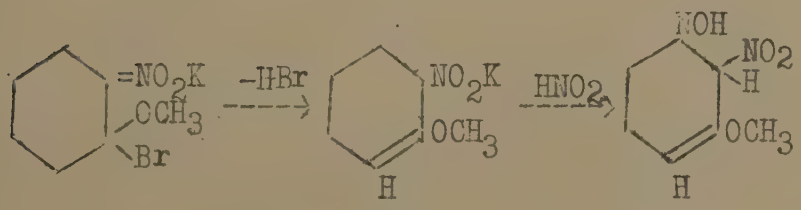
II. Über einige Derivate des Nitro-cyclohexens und über α -Nitro-cyclohexanon.

In der Einleitung wurde schon erwähnt, dass SCHÄFER aus dem Nitrocyclohexen das 1-Nitro-1,2-dibrom-cyclohexan erhielt.

Versuche, aus diesem Dibromid durch Behandlung mit Kaliumacetat und Eisessig das Monobromid oder ein Mono- bezw. Diacetat zu erhalten, führten ebenso wie Versuche, mit Ammoniak zu einem Amin zu gelangen, zu keinem positiven Ergebnis.

Das Dibromid wurde mit Pyridin und mit Dimethylanilin behandelt. Bei beiden Versuchen war beabsichtigt, 2 Moleküle Bromwasserstoff abzuspalten und so zum $\Delta_{1,3}$-2-Nitro-dihydrobenzol (VI) zu gelangen. Es liess sich aber nur Nitrocyclohexen nachweisen, so dass man annehmen muss, dass nicht Bromwasserstoff, sondern Brom abgespalten wurde, das auf das Lösungsmittel oxydierend wirkte; so könnte das starke Verschmieren bei der Reaktion erklärt werden.

VI. 



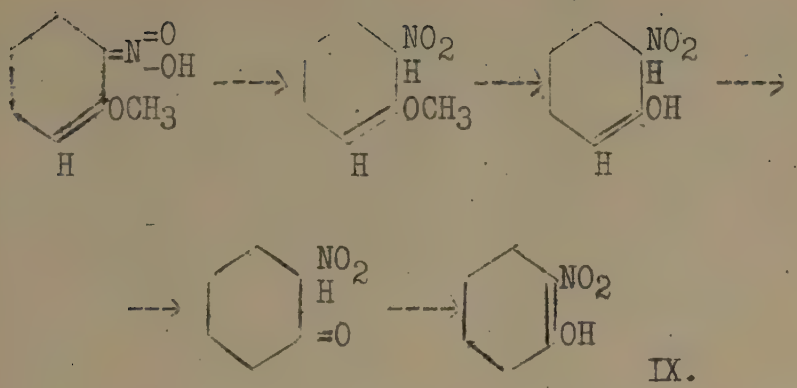
VII. VIII.

SCHÄFER zeigte ferner, dass aus dem 1-Nitro-1,2-dibrom-cyclohexan mit methylalkoholischem Kali nicht das Kaliumsalz des Acetals, sondern des Halbacetals, das Kaliumsalz des Δ_2-aci-1-Nitro-cyclohexenol-(2)-

methyläthers gebildet wird gemäss obigem Schema. Die Konstitution (VII) des Kaliumsalzes war angenommen worden auf Grund seines Verhaltens gegen salpetrige Säure, wobei kein Pseudonitrol, sondern das Δ_2-6-Oximido-1-nitro-2-methoxy-cyclohexen (VIII) entstanden war. Es blieb aber doch erwünscht, die Konstitution des Kaliumsalzes durch die Analyse zu erhärten. Da das Salz auch durch mehrmaliges Umkristallisieren aus abs. Methylalkohol nicht von anhaftendem Kaliumbromid und Kaliumcarbonat, zu trennen war, musste der Gehalt an diesen Verunreinigungen erst festgestellt werden. Es stellte sich heraus, dass das Kaliumsalz nur 83,19 prozentig war. Auf diesen Gehalt umgerechnet wurden gut auf die Formel von SCHÄFER stimmende Werte für K und CH_3O gefunden. Da auch die Methoxylbestimmung des Umwandlungsproduktes mit salpetriger Säure gute Werte lieferte, scheint die Konstitution des Kaliumsalzes nach der Formulierung von SCHÄFER weiter erhärtet zu sein.

Die Wiederholung der Versuche, den beim Ansäuern des Kaliumsalzes erhaltenen freien Nitrokörper in seiner Keto- oder Enolform festzulegen und zu kristallisierten Derivaten zu gelangen, blieben erfolglos. Es sei daher hier nur auf den Versuchsteil hingewiesen.

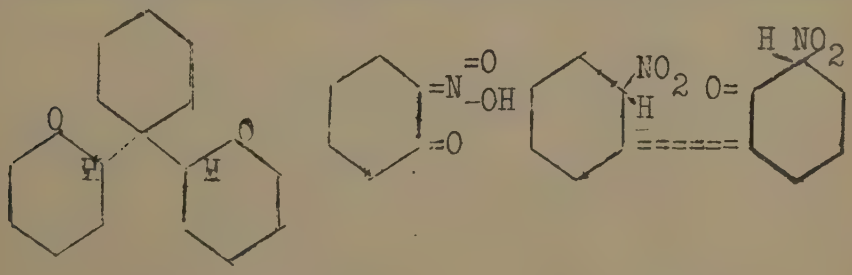
SCHÄFER schreibt dem aus dem Kaliumsalz gewonnenen Öl die Enolform (IX) zu und erklärt die Tatsache, dass sich die angesäuerte wässrige Lösung des Kaliumsalzes erst nach einiger Zeit trübt und dann das Öl ausscheidet, mit dem Übergang der aci-Form in die echte Nitroform, wobei die Bildung des Enols auf folgende Weise gedeutet wird:



IX.

Ich werde später noch darauf zurückkommen.

Als weiterer Zugangsweg zum Nitro-cyclohexanon wurde noch die Kondensation von Cyclohexanon mit Äthylnitrat und Kalium[7] versucht. Das so erhaltene Kaliumsalz lieferte bei der Zersetzung mit Säure aber nur ein unreines, öliges Produkt. Bei der Darstellung des Kaliumsalzes des Nitro-cyclohexanons auf diesem Wege wurde als Nebenprodukt ein sehr schön kristallisierter Körper gewonnen, der nicht näher untersucht wurde. Es dürfte ein Kondensationsprodukt des Cyclohexanons vorliegen. Die Verbrennung spricht für die Formulierung als Cyclohexyliden- bis -cyclohexanon (X).



X. XI. XII.

Erst als die Kondensation des Cyclohexanons mit Äthylnitrat und Kaliumäthylat[7] durchgeführt wurde, konnte ein reineres aci-Nitro-cyclohexanon-kalium erhalten werden, aus dessen wässriger Lösung beim An-

---

7) Methode von WISLICENUS, B. 35, 1755 (1902); 41, 3334 (1908).

säuern das aci-α-Nitro-cyclohexanon (XI) in gelben Kristallen gewonnen wurde. Das so dargestellte aci-α-Nitro-cyclohexanon ist recht beständig und gibt in alkoholischer Lösung eine intensive braunrote Eisenchloridreaktion, die bei Zugabe von Brom verschwindet. Das Nitroketon ist löslich in einer Lösung von Natriumcarbonat und in geringem Betrag in Wasser. Die wässrige Lösung reagiert gegen Lackmuspapier deutlich sauer.

Das Rohprodukt ist mit einem roten, mikrokristallinen Körper verunreinigt, der nach der Analyse als Kondensationsprodukt von zwei Molekülen Nitro-cyclohexanon, als Nitro-cyclohexyliden-nitro-cyclohexanon (XII) zu betrachten ist. Weitere Untersuchungen über die Konstitution dieses Körpers stehen noch aus.

Von den bisher bekannten Nitroketonen interessiert hier nur das ß-Nitro-α-hydrindon[8], weil es das einzige cyklische Nitroketon ist. THIELE und WEITZ diskutieren die Formulierung als echtes Nitroketon und als Nitroenol (ß-Nitro-indenol), von welch letzterem auch Derivate dargestellt wurden. Verfasser haben sich aber nicht für eine der Formeln für das feste Nitroketon ausgesprochen. STRAUS und EKHARD[9] erhielten das 2-Nitro-α-tetralon, vermutlich in seiner aci-Form, scheiterten aber bei der Isolierung an der Reinigung.

K.H.MEYER[10] hat in seinen klassischen Arbeiten über Ketoenol- und Nitrodesmotropie gezeigt, dass es

---

8) THIELE u. WEITZ, A. 377, 15 (1910).

9) STRAUS u. EKHARD, A. 444, 153, 164 (1925).

10) K.H.MEYER, B. 47 (II.), 2374 (1914).

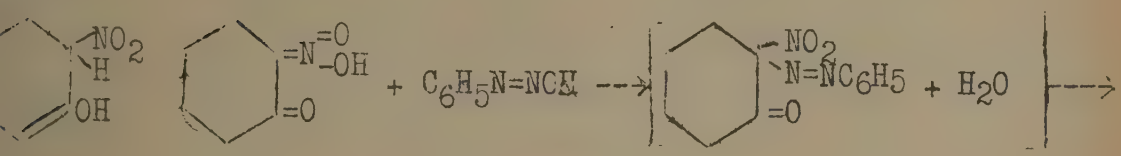
nicht möglich ist, durch chemische Reaktionen zu entscheiden, ob ein Nitroketon als aci-Nitroketon oder als Nitroenol vorliegt, da beide Formen Eisenchloridreaktion geben und sich auch gegen Brom gleich verhalten. Nur durch die Lage des Gleichgewichts in verschiedenen Lösungsmitteln lässt sich eine Entscheidung dieser Frage treffen. K.H.MEYER hat nämlich gefunden, dass die Ketoenole stets in Lösungsmitteln, die dem Wasser nahestehen, also auch in Methylalkohol schwächer enolisiert sind als in Äther, Benzol usw., während umgekehrt die Nitrokörper gerade in Wasser und Alkohol stärker in der aci-Form vorhanden sind als in Äther und Benzol. Da das Nitro-acetophenon sich bei der Bromtitration wie die Ketoenole verhält und erst die alte alkoholische Lösung mit Brom und Eisenchlorid reagiert, liegt es nach K.H.MEYER in fester Form als echtes Nitroketon vor; in Lösung stellt sich das Gleichgewicht zwischen Keton und Enol langsam ein.

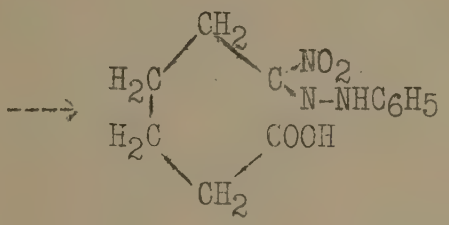
Beim Nitro-cyclohexanon liegen die Verhältnisse ganz anders wie beim Nitro-acetophenon. Die ganz frische alkoholische Lösung reagiert mit Eisenchlorid. Auch Brom wird von der frisch bereiteten, methylalkoholischen Lösung rasch und nahezu quantitativ aufgenommen. Es liegt also hier das Nitro-cyclohexanon in Lösung wie in fester Form wohl in seiner aci-Form vor. Auch die Färbung des kristallisierten Nitrokörpers spricht für seine Formulierung als aci-Nitroketon (XI).

Es wurde oben erwähnt, dass SCHÄFER den freien Nitrokörper, der aus dem Kaliumsalz des Halbacetals erhalten wird, für das Nitro-cyclohexenol (IX) hält. Jedenfalls dürfte es sich nicht um das aci-Nitroketon

handeln, da es mit Eisenchlorid eine grüne Farbreaktion gibt im Gegensatz zu dem von mir erhaltenen aci-Nitro-cyclohexanon, das eine braunrote Eisenchloridreaktion gibt. Es wäre auch denkbar, dass das Nitrocyclohexenol in Form XIII vorliegt, dass also keine Verschiebung der Doppelbindung eingetreten ist.

XIII. XI. XIV.





XV.

Schon V.MEYER hat gefunden, dass aus Nitroparaffinen und Diazoverbindungen die sogen. Nitroazoparaffine" gebildet werden, aber erst BAMBERGER[11] konnte nachweisen, dass es sich dabei nicht um Azokörper handelt, sondern dass diese sich unter Verschiebung der Doppelbindung zu Arylhydrazonen umlagern.

Das aci-Nitro-cyclohexanon-kalium kuppelt in schwachsaurer Lösung mit Diazoniumchloridlösung unter Bildung eines gelbbraunen kristallinen Körpers. Die Umlagerung des primär gebildeten Azokörpers (XIV) zum Hydrazontyp musste unter Ringöffnung zu dem auch erhaltenen Phenylhydrazon der ..-Nitro- -oxo-capronsäure (XV) führen.

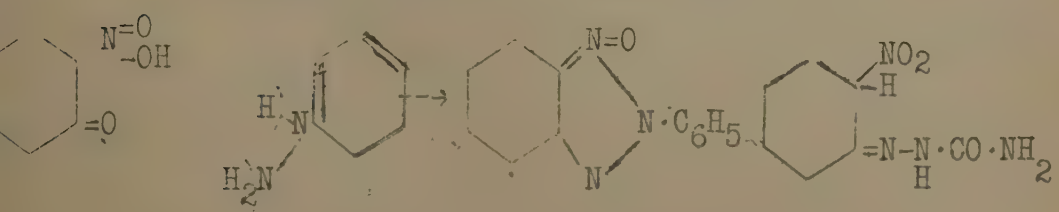
---

11) BAMBERGER, B. 33, 2043 (1900).

Das freie aci-Nitro-cyclchexanon wie das Kaliumsalz lieferten mit Semikarbazid das gleiche kristallisierte Produkt, womit die Zugehörigkeit des aci-Nitroketons zum Kaliumsalz bewiesen ist. Die Konstitution als Semikarbazon (XVI) steht aber noch nicht sicher fest.

Schüttelte man die wässrige Mutterlauge von der Darstellung des α-Nitro-cyclohexanons aus seinem Kaliumsalz mit Äther aus, so wurde als weiteres Nebenprodukt ein helles Öl gewonnen, das in alkoholischer Lösung auch braunrote Eisenchloridreaktion gab. Ob hier das echte Nitroketon vorliegt, scheint sehr zweifelhaft zu sein. Vielmehr möchte ich annehmen, dass es sich auch hier um das aci-α-Nitro-cyclohexanon handelt, das nur infolge von Verunreinigungen nicht kristallisierte. Bewiesen ist die gleiche Konstitution der beiden Präparate allerdings erst, wenn es gelingen sollte, aus beiden gleiche Derivate zu erhalten.

Das Öl reagierte in der Kälte lebhaft mit Phenylhydrazin in Alkohol, wobei sich aus der zum Teil verschmierten Lösung nach einigem Stehen gelbe Kristalle abgeschieden hatten. Es scheint nicht das einfache Phenylhydrazon des Nitro-cyclohexanons vorzuliegen, sondern die Nitrogruppe dürfte sich an einer intramolekularen Kondensation beteiligt haben, vielleicht in folgender Weise zu Produkt XVII:



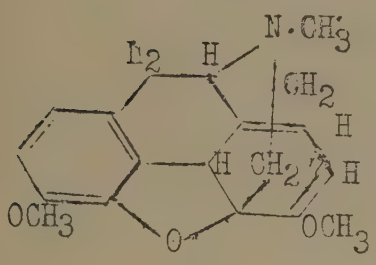
XVII. XVI.

Diese Reaktion stünde in Analogie zu der Bildung der Azimidole aus den o-Nitrohydrazinen, wie sie NIETZKI und BRAUNSCHWEIG[12] beschrieben haben. Doch sind noch weitere Untersuchungen erforderlich.

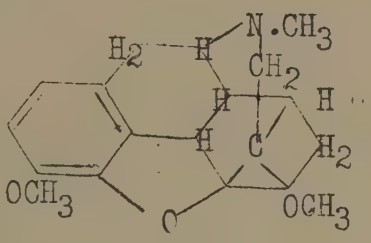
III. Versuche mit Enoläthern.

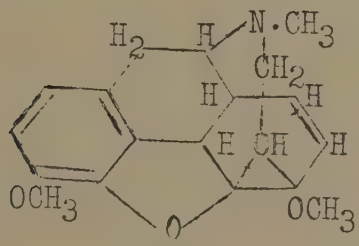
Die Konstitution der Morphiumalkaloide steht in ihrem Grundgerüst schon lange fest, doch ist die Formulierung von Ring III immer noch nicht als endgültig bewiesen anzusehen.

XVIIIa



XVIII





XIX

Betrachtet man die Möglichkeiten der katalytischen Hydrierung beim Thebain an den wichtigsten bisher aufgestellten Konstitutionsformeln, so sieht man, dass im Thebain nach KNORR und HÖRLEIN (XVIIIa) zwei Doppelbindungen vorhanden sind, während das Thebain nach

---

12) NIETZKI u. BRAUNSCHWEIG, B. 27, 3381 (1896);
ZINCKE u. SCHWARZ, A. 311, 329 (1900);
BRADY u. DAY, J.Ch.Soc. 123, 2258 (1923).

FREUND (XVIII) und die im Prinzip nur wenig abgeänderte Formulierung nach ROBINSON keine Doppelbindung aufweist. Nun zeigten aber WIELAND und KOTAKE[13], dass im Thebain eine Doppelbindung durch katalytische Hydrierung nachweisbar ist. Auf Grund dieses Verhaltens und anderer Befunde stellte WIELAND für das Thebain die Formel XIX auf. Nach KNORR und HÖRLEIN müsste in 6 eine Enoläthergruppe vorhanden sein, die nach allem, was über Enoläther bekannt ist, eine aktive Doppelbindung[14] schaffen müsste.

Es war nun von Interesse, in diesem Zusammenhang festzustellen, wie sich einfache Enoläther bei der katalytischen Hydrierung verhalten.

Untersucht wurde der α-Phenyl-vinyl-äthyläther (XX)[15] und das 1-Methoxy-cyclohexen-1 (Cyclohexenol-1-methyläther) (XXI), das bisher nicht bekannt war. Es liess sich aus dem Cyclohexanon-dimethyl-acetal, das nach der Methode von HELFERICH und HAUSEN[16] sehr gut zugänglich ist, durch Alkoholabspaltung mit Chinolin und Benzoylchlorid[17] in Ausbeuten von 55 - 61 % d.Th. erhalten. Neben Alkohol wurde unter den gegebenen Bedingungen auch Dimethyläther aus dem Dimethylacetal abgespalten unter Bildung von Cyclohexanon.

Es zeigte sich, dass beide Enoläther durch die gelinde Hydrierungsmethode mit Palladiumschwarz und

---

13) WIELAND u. KOTAKE, A. 444, 69 (1925); B. 58, 2009 (1925).

14) K.H.MEYER, A. 398, 66 (1913).

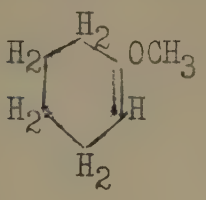
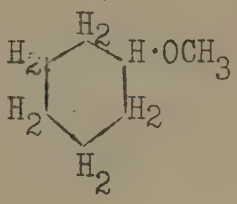
15) HOUBEN, Methoden der organischen Chemie, III, 129 (1923).

16) HELFERICH u. HAUSEN, B. 57, 798 (1924).

17) Methode von CLAISEN, HOUBEN, III, 128 (1923).

Wasserstoff sehr leicht in die gesättigten Äther, den Äthyl-phenyl-äthyläther (XXII) bezw. in das Hexahydroanisol (XXIII), überzuführen waren.

(XX) $C_6H_5 \cdot C(OC_2H_5):CH_2$ ---→ (XXII) $C_6H_5 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CH_3$

XXI.  ---→ XXIII. 

Aus diesem Ergebnis darf wohl geschlossen werden, dass sich auch im Thebain eine durch die Methoxylgruppe aktivierte Doppelbindung katalytisch hydrieren lassen müsste. Die tatsächlich im Thebain hydrierbare Doppelbindung kann aber nicht die Enoldoppelbindung sein, da WIELAND und KOTAKE gezeigt haben, dass aus dem Dihydrothebain Dihydrothebainon erhalten werden kann. Mithin ist die leichte Hydrierbarkeit von Enoläthern eine neue Stütze gegen die Formulierung des Thebains nach KNORR und HÖRLEIN mit einer 6,7 Doppelbindung.

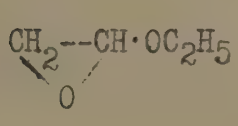
Die leichte Verseifbarkeit des dargestellten Cyclohexenol-methyläthers zu Cyclohexanon ist ein hinreichender Beweis dafür, dass tatsächlich der Enoläther vorliegt und bei der Alkoholabspaltung keine Verschiebung der Doppelbindung eingetreten ist, was von vornherein wenig Wahrscheinlichkeit für sich hatte.

Ferner sollte die Konstitution des ungesättigten Äthers noch weiterhin bewiesen werden durch Isolierung der Produkte, die durch Einwirkung von Stickstofftetroxyd und Benzopersäure entstehen.

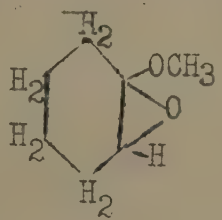
Mit Stickstofftetroxyd sollte die Bildung von α-Nitro-cyclohexanon erwartet werden. Das isolierte Öl lieferte mit Phenylhydrazin gelbe Kristalle, deren Stickstoffgehalt sowohl auf das Phenylhydrazon des α-Isonitroso-cyclohexanons wie auf das schon erwähnte innere Kondensationsprodukt(XVII) nahezu passen würde. Eine Klärung der Konstitution der beiden verschiedenen Phenylhydrazinderivate liesse sich erwarten; wenn es gelingen sollte, das α-Isonitroso-cyclohexanon durch Kondensation von Cyclohexanon mit Äthyl- bezw. Amylnitrit und Kaliumäthylat herzustellen und das Phenylhydrazon dieses Körpers zu erhalten. W.BORSCHE[18] erhielt bei der Einwirkung von Isoamylnitrit und wenig Acetylchlorid auf Cyclohexanon das 1,3-Dioximo-2-ketohexan.

Obwohl gerade die Einwirkung von Benzopersäure auf den Cyclohexenol-methyläther noch weiterer Studien bedarf, sollen hier doch die einzelnen Reaktionsmöglichkeiten erörtert werden.

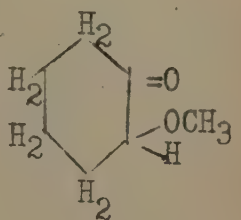
BERGMANN und MIEKELEY[19] haben bei Behandlung des einfachsten Enoläthers, des Vinyl-äthyläthers mit Benzopersäure das Äthyl-glykolosid (XXIV) gewonnen, den einfachsten Vertreter aller Glukoside.



XXIV.



XXV.



XXVI.

---

18) W.BORSCHE, WALLACH-Festschrift, 301-312, C. 09, II, 1549.

19) BERGMANN u. MIEKELEY, B. 54, 2150 (1921).

Bei dem Cyclohexenol-methyläther könnte man analog die Bildung des Cyclohexanolon-methyl-laktolids (XXV) bezw. des isomeren Cyclohexanolon-methyläthers (XXVI) erwarten. Beide Körper wurden von BERGMANN und GIERTH[20] auf anderem Wege dargestellt. Bei der Oxydation des Cyclohexenol-methyläthers mit Benzopersäure konnte aber weder das Laktolid noch der Ketoäther nachgewiesen werden. In der chloroformischen Reaktionslösung blieben nach Ausschütteln mit Sodalösung nur geringe Mengen eines Öles zurück, das Fehlingsche Lösung erst in der Hitze reduzierte, während der Ketoäther nach BERGMANN und GIERTH schon in der Kälte stark reduzierend wirkt. Die Tatsache, dass fast alles in die alkalische Lösung hineingegangen ist, scheint für eine Öffnung des Ringes zu sprechen, die ja beim Cyclohexanring durch oxydative Eingriffe sehr leicht eintritt. Auch BERGMANN und MIEKELEY erhielten an Äthyl-glykolosid nur 27,3 % d.Th., während Verfasser über die Beschaffenheit der anderen Oxydationsprodukte nichts Näheres angeben.

Führt die Reaktion tatsächlich zur Aufspaltung des Cyclohexanringes, so dürften dabei wohl die gleichen Produkte entstehen, die HARRIES und NEYMANN[21] bei der Zersetzung des Cyclohexenozonids mit Wasser isolierten: Adipindialdehyd, Adipinaldehydsäure und Adipinsäure. Die bisherigen Ergebnisse vorliegender Untersuchung scheinen für die Bildung des Halbaldehyds ($CHO(CH_2)_4COOH$) zu sprechen, doch stehen weitere Versuche noch aus.

---

20) BERGMANN u. GIERTH, A. 448, 61 u. 64 (1926).

21) HARRIES u. NEYMANN, B. 41, 3556 (1908);
vgl. MENZIES, J.Ch.Soc. 125, 2163 (1924), C. 25, I, 230.

EXPERIMENTELLER TEIL.

I. Über das Pseudonitrosit des Cyclohexens.

Spaltung mit Äthylalkohol.

Beim 10-stündigen Erwärmen einer Suspension von 1 g Pseudonitrosit in 10 ccm abs. Alkohol auf dem Wasserbad am Rückfluss trat unter Rotbraunfärbung vollständige Lösung ein. Nach Verdampfen des Alkohols im Vakuum mit Kapillare blieb ein zähflüssiges Öl zurück, das auch nach Ausziehen mit Petroläther und Äther nach längerem Stehen nicht kristallisierte.

Im Einschlussrohr waren nach 2-stündigem Erhitzen in der Wasserbadkanone auf 100° 1,5 g Pseudonitrosit in 15 ccm abs. Äthylalkohol gelöst, ohne dass Druck im Rohr entstanden war. Aus der hellbraunen Lösung liess sich gleichfalls nur ein Öl isolieren, das bei der Benzoylierung nur Schmieren lieferte.

Einwirkung von Amylalkohol.

2 g Pseudonitrosit wurden mit 15 ccm Amylalkohol am Rückfluss bis zum Sieden erhitzt. Nach kurzer Zeit hatte sich alles Pseudonitrosit unter Färbung nach Rotbraun gelöst. Der Amylalkohol wurde im Vakuum verdampft, der ölige Rückstand nach mehrmaligem Ausziehen mit heissem Petroläther (Kp 30-50°) unter Eiskühlung mit verd. Natronlauge aufgenommen und aus der zuvor mit Äther ausgeschüttelten alkalischen Lösung das Reaktionsprodukt unter Kühlung wieder mit verd. Schwefelsäure ausgefällt. Dabei fiel ein schmieriges Öl aus, das Neigung zum Kristallisieren zeigte.

Spaltung mit methylalkoholischem Kali.

a) Bei Wiederholung der Spaltung des Cyclohexen-pseudonitrosits nach SCHÄFER[22] mit ca. 20 proz. methylalkoholischem Kali wurde unter den gleichen Bedingungen bei der Vakuumdestillation kein Produkt mit einheitlichem Siedepunkt erhalten.

Aus 10 g Pseudonitrosit wurden bei 12 mm Druck neben wenig Nitrocyclohexen folgende Fraktionen isoliert:

104 - 108°	2,3 g
108 - 112°	2,2 g
112 - 118°	0,5 g

Wegen Fehlens eines konst. Siedepunktes wurden die 3 Fraktionen nicht näher untersucht.

b) Bei weiteren Spaltungen wurden die Versuchsbedingungen von SCHÄFER etwas abgeändert. Nachdem sich alles Pseudonitrosit durch die Umsetzung mit methylalkoholischem Kali gelöst hatte, wurde der Alkohol im Vakuum mit Kapillare verdunstet, das zurückbleibende feste Kaliumsalz in Eiswasser gelöst und unter Kühlung zu der doppelten berechneten Menge verd. Schwefelsäure gegossen. Zur vollständigen Abscheidung des Öles liess man das Gefäss noch 24 Stdn. im Eisschrank stehen, ätherte aus, trocknete die Ätherlösung mit Chlorkalzium und fällte die Schmieren mit Petroläther (Kp 30 - 50°) aus. Nach Verdunstenlassen des Äther-Petroläthergemisches an der Luft wurden in geringer Menge gelbe Prismen erhalten, die aus gewöhnlichem Alkohol umkristallisiert bei 104 - 105° schmolzen. Vielleicht handelt es sich hier um das gleiche Produkt wie auf S. 22 vom F 104°.

---

22) Diss. SCHÄFER, S. 26.

Die Mikroverbrennung ergab keine einheitlichen Werte. Bei mehreren Spaltungsversuchen konnten auf demselben Wege nur ölige Produkte und keine Kristalle isoliert werden.

Spaltung mit Ammoniak.

a) Unter den Bedingungen von SCHÄFER[23]) wurden die gleichen Spaltprodukte in ungefähr gleicher Ausbeute erhalten. Fällt dabei das sekundäre Amin ölig aus, so löst man das Öl in Äther, schüttelt die Ätherlösung mit n/10 HCl und versetzt darauf die wässrige Lösung des Aminchlorhydrates bis zur schwach alkalischen Reaktion vorsichtig mit n/5 NaOH, wobei sich das Amin schön kristallin abscheidet. Zur Reinigung wird aus 96 proz. Alkohol umkristallisiert. F 95 - 97°.

Chlorhydrat aus Alkohol mit Äther gefällt F 163°.

Aubeute: 5 g Pseudonitrosit ergaben 0,5 g sek.Amin (rein) und 1,5 g Nitrocyclohexen.

b) Bei einem weiteren Spaltungsversuch konnte ein Neutralkörper in den Reaktionsprodukten nicht festgestellt werden. Es wurde nur durch Geruch eine Fettsäure nachgewiesen, die mit Wasserdampf flüchtig war.

Spaltung mit Hydrazinhydrat.

Die Angaben von SCHÄFER[24]) wurden bestätigt.

Ausbeute: aus 2 g Pseudonitrosit 0,5 g Hydrazinderivat. Beim Einengen der Mutterlauge im Vakuum hinterblieb ein Öl, das nicht kristallisierte und nicht näher untersucht wurde.

---

23) Diss. SCHÄFER, S.29.

24) " " , S.31.

Der Hydrazokörper färbte sich bei längerem Stehen schon im Exsikkator gelb. Es wurde vermutet, dass die Gelbfärbung auf Bildung des Azokörpers zurückzuführen sei, vielleicht rührte sie aber auch von geringen Verunreinigungen her. Jedenfalls scheint die Beständigkeit des Azonitrocyclohexans in Frage gestellt, da sich das Hydrazinderivat in feuchtem Äther mit Silberoxyd nicht oxydieren liess, während es in Chloroform mit Brom nur Schmieren lieferte.

II. Über einige Derivate des Nitro-cyclohexens und über α-Nitro-cyclohexanon.

Bemerkungen zur Darstellung des Nitro-cyclohexens.[25]

Zur Vermeidung von Verlusten, die infolge des niedrigen Siedepunktes des flüssigen Stickstofftetroxyds leicht eintreten, und in Anbetracht des unangenehmen Arbeitens mit den überaus gesundheitsschädlichen Stickoxyde hat es sich als vorteilhaft erwiesen, für die Gewinnung des Nitrocyclohexens eine möglichst geschlossene Apparatur zu benutzen. Die Nitrierung kann so ausserhalb des Abzuges vorgenommen werden.

Das Cyclohexen (10 g) wird in einem Rundkolben in abs. Äther (20 ccm) gelöst. Durch die drei Bohrungen des Stopfens führen ein Rührer mit Quecksilberverschluss, ein $CaCl_2$-Rohr und ein Gaseinleitungsrohr, das nur wenig in die Lösung eintaucht und mit dem N_2O_4-Gefäss durch einen angeschmolzenen Glashahn verbunden ist. Die ber. Menge N_2O_4 (14 g) wird durch Erwärmen mit Wasser von 30 - 40° langsam verdampft. Während der Reaktion wird durch eine Turbine kräftig gerührt

---

25) Diss. SCHÄFER, S. 14.

und mit Kältemischung gut gekühlt. Nach beendeter Aufnahme wird die Verbindung zwischen Reaktionsgefäss und N_2O_4-Flasche gesperrt, um ein Zurücksteigen zu verhindern. Im Übrigen verfährt man nach der von SCHÄFER angegebenen Weise.

Einwirkung von Benzopersäure auf Nitro-cyclohexen.

Eine Lösung von 1,5 g Nitrocyclohexen und 3,9 g Benzopersäure (2,4 Mol) in Chloroform wurde 5 Tge. bei Zimmertemp. stehen gelassen; danach waren noch 3,1 g Benzopersäure durch Titration nachweisbar. Nach weiteren 3 Tgn. wurde die Chloroformlösung mit verd. NaOH ausgeschüttelt, mit $CaCl_2$ getrocknet und das Chloroform im Vakuum verdunstet. Bei der Vakuumdestillation ging 1,3 g unverändertes Nitrocyclohexen über, das noch durch die Überführung in sein Dibromid (F 100 - 101°) identifiziert wurde.

Behandlung des 1-Nitro-1,2-dibrom-cyclohexans mit Kaliumacetat und Eisessig.

5 g Dibromid wurden mit 8 g geglühtem Kaliumacetat (5 Mol) und 30 ccm Eisessig 2 Stdn. am Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde vom ausgeschiedenen KBr abfiltriert. Die Brombestimmung ergab, dass 93 % d.Th. (ber. auf 2 Br) als KBr abgespalten waren. Der Eisessig wurde nun im Vakuum bei etwa 40° entfernt, der Rückstand ausgeäthert und die Ätherlösung zur Entfernung des restierenden Eisessigs mit Natriumbikarbonat geschüttelt. Nach Trocknen der Ätherlösung mit $CaCl_2$ wurden die Schmieren mit abs. Petroläther (Kp 30 - 50°) ausgefällt und die abgegossene Lösung an der Luft langsam verdunsten gelassen.

Dabei schieden sich in sehr geringer Menge gelbe Prismen aus, die mehrmals aus gewöhnlichem Alk. umkristallisiert wurden. F 104°. Die Mikrobestimmung von C, H ergab aber weder auf ein Mono- noch auf ein Diacetat passende Werte.

Einwirkung von Ammoniak auf das 1-Nitro-1,2-dibrom-cyclohexan.

In eine Suspension von 4 g Dibromid in 8 ccm abs. Methylalkohol wurde unter Eiskühlung während 1 Std. ein kräftiger, trockener Ammoniakstrom eingeleitet. Dabei löste sich alles Dibromid unter schwacher Gelbrotfärbung bis auf wenig ausgefallenes Ammoniumbromid. Der Methylalkohol wurde nun zum Teil in der Kälte im Vakuum abdestilliert und vom Ammoniumbromid abgesaugt. (ber. auf die Abspaltung von 2 NH_4Br: 2,7 g, abgeschieden 2,1 g NH_4Br = 78 % d.Th.). Nach Verdunsten des restlichen Lösungsmittels wurde der ölige Rückstand 6-mal mit Petroläther (Kp 30 - 50°), teils in der Wärme, ausgezogen. Beim Verdunsten des Petroläthers an der Luft schieden sich wenig weisse Nadeln aus (F 103 - 105°), die aber wegen zu geringer Ausbeute nicht weiter untersucht werden konnten. Der grösste Teil des Reaktionsproduktes bestand aus Schmieren.

Versuch zur Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem 1-Nitro-1,2-dibrom-cyclohexan.

Wurde das Dibromid mit Pyridin im Überschuss erwärmt, so trat unter Sieden des Lösungsmittels lebhafte Reaktion ein, wobei fast alles verschmierte. Es wurde daher bei Wiederholung des Versuchs in Verdünnung mit Benzol gearbeitet und die Temp. im Wasserbad

während 1 Std. auf 80° gehalten. Dabei schied sich Pyridinbromhydrat aus. Das Reaktionsgemisch wurde mit Äther aufgenommen und das überschüssige Pyridin durch Schütteln mit verd. HCl entfernt. Nach Verdunsten des Äthers wurde der ölige Rückstand der Wasserdampfdestillation unterworfen, das Destillat ausgeäthert, die Ätherlösung mit $CaCl_2$ getrocknet und der Äther im Vakuum entfernt. Bei der Destillation im Hochvakuum bei 2 mm Druck ging das fast farblose Öl bei 70 - 71° über.

Bei der Bromierung in Chloroform nahm das Öl nahezu die für Nitrocyclohexen berechnete Menge Brom auf und lieferte das 1-Nitro-1,2-dibrom-cyclohexan vom F 100-101°.

Die Reaktion des Dibromids mit Dimethylanilin lieferte eine tiefdunkelblaue verschmierte Lösung, aus der auch Nitrocyclohexen isoliert wurde.

Spaltung des 1-Nitro-1,2-dibrom-cyclohexans mit äthylalkoholischem Kali.

Das Dibromid (5 g) wurde mit einer abs. äthylalkoholischen Lösung von KOH (5 Mol) am Rückfluss übergossen. Hierbei trat bald Erwärmung ein, und die Lösung färbte sich braunrot. Die Reaktion wurde durch kurzes Erwärmen bis zum Sieden beendet. Nach Abdestillieren von wenig Alkohol im Vakuum wurde vom abgeschiedenen KBr (60 % d.Th.) abgesaugt. Aus der bis zurbeginnenden Kristallisation des Kaliumsalzes im Vakuum eingeengten Lösung hatte sich nach 12-tägigem Stehen im Eisschrank nur wenig abgeschieden. Das Filtrat hatte einen kampherartigen Geruch, wie das auch bei dem Reaktionsprodukt mit methylalkoholischem Kali von SCHÄFER angegeben wird. Das abgeschiedene Kaliumsalz löst sich ausserordentlich leicht in Äthylalkohol und lässt sich durch

Umkristallisieren daraus noch schlechter reinigen wie das Kaliumsalz des Methylhalbacetals, weshalb es nicht näher untersucht wurde.

Kaliumsalz des Δ_1-aci-1-Nitro-2-methoxy-cyclohexens.

Das Kaliumsalz des Halbacetals wurde nach den Angaben von SCHÄFER[26] dargestellt und zur Analyse mehrmals aus abs. Methylalkohol umkristallisiert. Das so gewonnene Kaliumsalz war aber doch nicht frei von KBr und K_2CO_3.

Es musste zunächst eine Brombestimmung zur Ermittelung des KBr-Gehaltes gemacht werden und dann aus dem bei einer Kaliumbestimmung gefundenen K-Wert nach Abzug des dem KBr entsprechenden Kaliums der Gehalt an K_2CO_3 berechnet werden. Der Gehalt des angewendeten Kaliumsalzes an reinem Produkt wurde so zu 83,19 % ermittelt.

Analyse:

1) 0,1471 g Subst. 1,22 ccm 0,0974 n $AgNO_3$
gef. 9,63 % KBr im K-Salz

2) 0,0909 g Subst. gef. 0,0487 g K_2SO_4
davon 0,0087 g KBr ----- davon 0,0067 g K_2SO_4 aus KBr
0,0822 g KBr freie Subst. 0,0420 g K_2SO_4 gef.

$C_7H_{10}O_3NK$ (195,18) ber. K 20 % gef. K 22,9 %

Daraus lässt sich der Gehalt an K_2CO_3 berechnen zu
7,94 % bezogen auf die Subst. - KBr
7,18 % " " " "

Mithin: 0,0757 g Subst. (83,19 % von 0,0909 g) --> K_2SO_4 0,0336 g (abzügl. K_2SO_4 aus KBr u. K_2CO_3
gefunden: 19,92 % K.

---

26) Diss. SCHÄFER, S.17.

3) 0,1171 g Subst. (83,19 % von 0,1408 g) --> AgJ 0,1367 g.

$C_7H_{10}O_3NK$ (195,18) ber. K 20 %; OCH_3 15,88 %
gef. K 19,92 %; CH_3O 15,42 %

Δ_2-6-Oximido-1-nitro-2-methoxy-cyclohexen.[27]

Methoxylbestimmung (Zeisel):

0,1636 g Subst. AgJ 0,2074 g

$C_7H_{10}N_2O_4$ (186,09) ber. CH_3O 16,66 %
gef. CH_3O 16,75 %

Versuch zur Oximspaltung:

0,5 g des Oxims (F 122 - 127°) wurden mit 5 ccm 4n Schwefelsäure ½ Std. im Wasserbad auf 100° erhitzt, wobei unter Dunkelfärbung Lösung eintrat. Nach dem Erkalten wurde ausgeäthert, die Ätherlösung mit Natriumbikarbonat geschüttelt und mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Beim Verdunsten des Äthers wurden neben Schmieren strahlenförmig angeordnete gelbe Kristalle erhalten. Aus gewöhnlichem Alkohol F 120°. Mischschmelzpunkt mit Ausgangsmaterial keine Depression.

Die Spaltung des Oxims mit schwefliger Säure führte zu einem dunkelbraunen Öl, das nicht kristallisierte.

Einwirkung von Brom auf das Kaliumsalz des Halbacetals.

Das in Eiswasser gelöste Kaliumsalz (2 g) wurde so lange mit Bromwasser versetzt, bis kein Brom mehr aufgenommen wurde (57 ccm; das entspricht einer Aufnahme von 3 Br). Es fiel ein gelbbraunes Öl aus, das auch nach 24-stünd. Stehen im Eisschrank keine Neigung zum

---

27) Diss. SCHÄFER, S.19.

Kristallisieren zeigte. Es wurde nun aus der wässrigen Lösung ausgeäthert, der Äther mit $CaCl_2$ getrocknet und im Vakuum verdunstet. Auch nach Ausziehen des Rückstandes mit Petroläther (Kp 30 - 50°), den man an der Luft verdunsten liess, blieb nur ein Öl zurück.

Versuche mit dem freien Nitrokörper.

Zur Darstellung des freien Nitrokörpers wurde das Kaliumsalz in wenig Wasser gelöst, von mechanischen Verunreinigungen abfiltriert und die Lösung unter Eiskühlung mit verd. HCl versetzt, bis sie kongosauer reagierte. Das ausgefallene Öl wurde mit Äther ausgeschüttelt der Äther mit $CaCl_2$ getrocknet und im Vakuum entfernt.

Ammoniumsalz: Zu der trockenen Ätherlösung des freien Nitrokörpers wurde tropfenweise abs. äthylalkoholisches Ammoniak zugegeben. Beim Reiben mit einem Glasstab fiel ein roter, amorpher Körper aus, der aber bald verschmierte.

Kaliumsalz: Der ölige trockene Nitrokörper wurde in abs. Methylalkohol gelöst und Kaliummethylatlösung zugegeben. Darauf wurde das Kaliumsalz mit abs. Äther vorsichtig vollkommen zur Abscheidung gebracht. Es konnte nicht kristallin, sondern nur als verschmierter Niederschlag erhalten werden.

Kuppelung: Das Öl wurde in verd. NaOH unter Eiskühlung gelöst und mit Diazoniumchloridlösung versetzt. Es bildete sich ein flockiger, gelbbrauner Azokörper, der sich aber bald wieder unter Stickstoffentwickelung zersetzte.

Anil: Das in 50 proz. Essigsäure gelöste Enol wurde mit Anilin versetzt und ganz schwach erwärmt.

Beim Anspritzen mit Wasser wurde ein verschmiertes Öl erhalten.

Kondensation mit Benzaldehyd[28]: Der freie Nitrokörper wurde mit Benzaldehyd in 5 proz. NaOH bis zur bleibenden Emulsion geschüttelt. Nach 24 Stdn. wurde das verschmierte Reaktionsgemisch mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Dabei fiel ein verschmierter Körper aus, der auch aus Alkohol nicht kristallisiert erhalten werden konnte.

Semikarbazon: Die alkoholische Lösung des Nitrokörpers wurde mit in Wasser gelöstem salzsauren Semikarbazid und Kaliumacetat versetzt. Erhalten wurden nur Schmieren.

Phenylhydrazon: Das Kaliumsalz wurde in Wasser gelöst und mit einer Lösung von frisch destilliertem Phenylhydrazin in verd. Essigsäure versetzt. Es wurden noch einige Tropfen Alkohol zugegeben. Gleichfalls nur Schmieren.

Kondensation von Cyclohexanon mit Äthylnitrat und Kalium.[29]

Molekulare Mengen von Cyclohexanon (20 g) und Äthylnitrat (18,6 g) wurden in einem Rundkolben mit Rückflusskühler in 100 ccm abs. Äther gelöst. Beim allmählichen Zugeben von 8 g Kalium (1 Mol) in erbsengrossen Stücken trat unter Wasserstoffentwicklung und Abscheidung des Kaliumsalzes des aci-Nitro-cyclohexanons heftige Reaktion ein, sodass zu Beginn der Reaktion gut mit Eis-Kochsalzmischung gekühlt werden musste. Klumpen des

---

28) Methode von HARRIES, A. 319, 254 (1901).

29) Methode von WISLICENUS, B. 35, 1755 (1902); B. 41, 3334 (1908).

Kaliumsalzes wurden ab und zu mit einem Glasstab zerdrückt, weil sie unangegriffenes Kalium einschlossen. Gegen Schluss der Reaktion wurde nur mit Eiswasser gekühlt und hernach noch 12 Stdn. bei gewöhnlicher Temp. stehen gelassen. Das braungelbe Kaliumsalz wurde abgesaugt, mit abs. Äther mehrmals gut ausgewaschen und in Eiswasser gelöst. Die wässrige Lösung wurde bei 0° mit verd. Schwefelsäure versetzt (kongosauer) und das ausgefallene Öl ausgeäthert. Dabei blieben geringe Mengen eines festen roten Körpers zurück. Die Ätherlösung trocknete man kurz mit $CaCl_2$ und verdunstete den Äther im Vakuum. Es blieb ein stechend riechendes gelbbraunes Öl zurück, das in Alkohol gelöst braunrote Eisenchloridreaktion zeigte.

Analyse des Rohproduktes:

0,2524 g Subst. N 23,5 ccm (21°, 740 mm)

$C_6H_9O_3N$ (143,08) ber. N 9,79 % gef. N 10,48 %

Aus der äther. Mutterlauge von der Darstellung des Kaliumsalzes wurden schöne weisse Kristalle erhalten, die sich aus Alkohol gut umkristallisieren liessen und frei von Stickstoff erwiesen. F 156 - 157,5°. Vermutlich liegt das Cyclohexyliden- bis -cyclohexanon (X) vor.

0,1216 g Subst. 0,3340 g CO_2 0,1075 g H_2O

$C_{18}H_{28}O_2$ (276,22) ber. C 78,20 % H 10,21 %

gef. C 78,44 % H 9,89 %.

Versuche, aus dem unreinen und öligen Nitro-cyclohexanon das Oxim, Semikarbazon oder Phenylhydrazon zu erhalten, führten nur zu Schmieren. Ferner wurde das Rohprodukt in abs. äther. Lösung mit Zinnchlorür und Salzsäure reduziert. Die Hauptmenge des Zinns wurde elektrolytisch abgeschieden, die letzten Spuren mit Schwefelwasserstoff. Das als Chlorhydrat vorliegende Amin wurde aus

diesem mit Silberoxyd in Freiheit gesetzt und das ölige Produkt in Pyridinlösung benzoyliert. Es wurden aber nur Schmieren als Endprodukt erhalten.

Die Reduktion des Nitro-cyclohexanons mit Aluminiumamalgam in feuchtem Äther ergab in sehr geringer Ausbeute weissgelbe Nadeln. Aus Äther umkristallisiert F 155 - 156°. Mikrobestimmung N 2,40 %.

Darstellung des Kaliumsalzes des aci-α-Nitro-cyclohexanons

Verwendet man als Kondensationsmittel nicht metallisches Kalium sondern eine Lösung von Kaliumäthylat[30], so geht die Reaktion weit glatter und man erhält ein reineres Produkt, da die Nebenreaktionen des bei der Einwirkung von Kalium gebildeten Wasserstoffs wegfallen.

Man bereitet sich zur Ausführung der Synthese eine alkoholisch-ätherische Kaliumäthylatlösung[30] aus einer gewogenen Menge Kalium, der etwa 3 Mol entsprechenden Menge abs. Äthylalkohols und einem grösseren Überschuss abs. Äthers. Die ber. molekularen Mengen Cyclohexanon und Äthylnitrat werden gleichfalls in abs. Äther gelöst und beide gut vorgekühlten Lösungen unter Eiskühlung zusammengegeben. Sind die Lösungen nicht gut vorgekühlt, so erhält man leicht infolge zu heftiger Reaktion ein unsauberes Produkt. Beim Stehen in Eiswasser färbt sich die Ätherlösung bald gelb, und das weissgelbe Kaliumsalz des aci-Nitro-cyclohexanons scheidet sich flockig aus. Nach 3 Stdn. wird abgesaugt und mit abs. Äther gut nachgewaschen. Das Kaliumsalz wird im Exsikkator getrocknet

---

30) W.WISLICENUS, B. 41, 3336 (1908); 43, 1827 (1910

Ausbeute aus 10 g Cyclohexanon 10 g Kaliumsalz
54,2 % d.Th.

Das Kaliumsalz löst sich sehr leicht in Wasser und liess sich durch Umkristallisieren aus Alkohol nicht reinigen. Die alk. Lösung zeigt Eisenchloridreaktion

0,1234 g Subst. K_2SO_4 0,0682 g
0,1980 g " N 13,2 ccm (23°, 717 mm)
$C_6H_8O_3NK$ (181,17) ber. K 21,58 % N 7,73 %
gef. K 24,80 % N 7,22 %

Die schlechten Werte für K und N dürften auf vorhandenes Kaliumäthylat zurückzuführen sein.

Darstellung des α-aci-Nitro-cyclohexanons (XI) aus seinem Kaliumsalz.

Das Kaliumsalz wird in wenig Eiswasser gelöst und von mechanischen Verunreinigungen abfiltriert. Zu der gekühlten Lösung gibt man tropfenweise verd. Schwefelsäure bis zur kongosauren Reaktion unter gutem Rühren und Reiben mit einem Glasstab, wobei sich rotgelbe Kristalle körnig abscheiden. Nach kurzem Stehen saugt man ab, wäscht mit Eiswasser nach und trocknet die Kristalle im Vakuumexsikkator über P_2O_5. Zur Reinigung werden die trockenen Kristalle mehrmals mit abs. Äther ausgezogen; dabei bleiben nur geringe Mengen eines roten Körpers ungelöst, der die intensive Färbung des Rohproduktes bedingt und in Äther vollkommen unlösl. ist. Nach Filtration wird der Äther im Exsikkator bei vermindertem Vakuum verdunstet, die zurückbleibenden Kristalle mehrmals bei 0° mit trockenem Petroläther (Kp 30-50°) ausgewaschen und abgesaugt. Nach Entfernung der letzten Reste von Petroläther im Vak. über Paraffin ist das aci-Nitro-cyclohexanon analysenrein.

Hellgelbe Platten F 36 - 37°. Unlösl. in kaltem Petroläther. Gut lösl. in Äther, Alk., in Natronlauge und in Sodalösung mit gelber Farbe. Wenig lösl. in Wasser. Die wässr. Lösung rötet blaues Lackmuspapier. In Alk. braunrote Eisenchloridreaktion, die durch Zugabe von Brom verschwindet.

0,1180 g Subst. CO_2 0,2186 g H_2O 0,0700 g
0,0910 g " N 8,2 ccm (24°, 718 mm)
$C_6H_9O_3N$ (143,08) ber. C 50,29 % H 6,34 % N 9,79 %
gef. C 50,54 % H 6,63 % N 9,74 %

Ätherte man die wässr. Mutterlauge von der Darstellung des aci-Nitro-cyclohexanons mehrmals aus, so erhielt man nach Trocknen mit $CaCl_2$ und Verdunsten des Äthers im Vak. ein hellgelbes Öl, das nicht kristallisierte und auch braunrote Eisenchloridreaktion gab.

0,1106 g Rohpr. N 10,4 ccm (22°, 718 mm)
$C_6H_9O_3N$ (143,08) ber. N 9,79 % gef. N 10,23 %

Ich möchte annehmen, dass auch hier das aci-Nitroketon in unreinem Zustand vorliegt und nur deshalb nicht kristallisiert, wie das auch bei dem Kondensationsprodukt des Cyclohexanons mit Äthylnitrat und Kalium der Fall sein dürfte.

Ausbeute: aus 3,5 g Kaliumsalz wurden erhalten
1,3 g Nitrocyclohexanon (F 36-37°) 46,7 % d.Th.
0,8 g Öl 29 % d.Th.

Nitro-cyclohexyliden-nitro-cyclohexanon (XII).

Der bei der Reinigung des festen Nitrocyclohexanons gewonnene rote Körper ist mikrokristallin. Zersetzungspunkt 190°. Unlösl. in Äther, sehr schlecht lösl. in Alk., Benzol, Eisessig.

Für die Analyse wurde die Subst. im Trockenblock bei 60° im Vak. getrocknet.

4,172 mg Subst. N 0,406 ccm (19°, 720 mm)

$C_{12}H_{16}N_2O_5$ (268,14) ber. N 10,45 % gef. N 10,77 %

C, H konnte mikroanalytisch im Schiffchen bisher nicht verbrannt werden, da die Subst. bei zwei Versuchen plötzlich verpuffte. Weitere Untersuchungen über die Konstitution dieses Körpers stehen noch aus.

Einwirkung von Brom auf das aci-Nitro-cyclohexanon.

Das krist. Nitrocyclohexanon wurde in abs. Methylalkohol gelöst und unter Eiskühlung eine Lösung der ber. Menge Brom in abs. Methylalkohol zugetropft. Das Brom wurde sehr rasch verbraucht und nahezu die gesamte für die Aufnahme von 2 Br berechnete Menge aufgenommen. Man liess noch einige Zeit im Eiswasser stehen und destillierte den Methylalkohol im Vak. bei 20 - 25° ab. Zur Entfernung des anhaftenden Bromwasserstoffs löste man das Öl in Äther und schüttelte bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit Natriumbikarbonat. Der Äther wurde mit $CaCl_2$ getrocknet und im Vak. verdunstet. Das Brom-nitrocyclohexanon blieb als braunes Öl zurück, das keine Neigung zum Krist. zeigte und in Alk. keine Eisenchloridreaktion mehr gab.

0,2544 g Rohprod. N 13 ccm (23°, 720 mm)

$C_6H_8O_3NBr$ (221,99) ber. N 6,31 % gef. N 5,56 %

Versuch zur Darstellung des Semikarbazons (XVI).

a) Eine alk. Lösung des festen Nitroketons wurde mit der ber. Menge in Wasser gelösten salzsauren Semikarbazids und Kaliumacetats bei 0° versetzt. Es fiel sofort ein körniger Niederschlag aus. Nach kurzem

Stehen wurde abgesaugt und mit Eiswasser gewaschen. Aus 96 proz. Alk. mehrmals umkrist. farblose, kurze Platten vom Zersetzungspunkt 176°.

Ausbeute: aus 1 g Nitroketon 0,7 g Semikarbazon.

b) Das gleiche Prod. wurde erhalten, wenn man zu der wässr. Lösung des Kalium-aci-nitro-cyclohexanons eine wässr. Lösung von Semikarbazidchlorhydrat zufügte. Mischschmelzpunkt keine Depression.

5,205 mg Subst. N 1,276 ccm (25°, 720 mm)

3,814 mg " N 0,920 ccm (20°, 721 mm)

4,922 mg " CO_2 7,63 mg, H_2O 2,69 mg

$C_7H_{12}O_3N_4$ (200,13) ber. C 41,97 % H 6,04 % N 28 %

gef. C 42,32 % H 6,11 % N 26,60 % 26,66 %

Die zu niedrigen Werte für N sind wahrscheinlich auf einen Alkoholgehalt der Analysensubst. zurückzuführen.

Versuche zur Darstellung des Oxims und Phenylhydrazons.

Für die Bereitung des Oxims des Nitrocyclohexanons wurde das feste Keton in Alk. gelöst und in geringem Überschuss Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumacetat zugegeben, das in wenig Wasser gelöst war. Aus der klaren Lsg. wurden auch nach kurzem und gelindem Erwärmen im Wasserbad keine krist. Prod. erhalten.

Die alk. Lösung des festen Nitrocyclohexanons färbte sich nach Zugabe von Phenylhydrazin dunkelbraun, es konnten aber keine Krist. erhalten werden.

Kupplung des aci-Nitro-cyclohexanon-kaliums.

Eine saure Diazoniumchloridlösung wurde mit Natriumacetat abgestumpft und in der ber. Menge zu der eisgekühlten, wässr. Lösung des Nitro-cyclohexanon-

kaliums in kleinen Portionen hinzugefügt. Dabei färbte sich die Lösung intensiver und der Azokörper fiel als braungelber Niederschlag flockig aus. Aus Alk. umkrist. hellgelbbraune, unregelmässige Prismen, die sich bei 118° zersetzten.

3,727 mg Subst. N 0,540 ccm (25°, 718 mm)

$C_{12}H_{15}O_4N_3$ (265,14) ber. N 15,85 % gef. N 15,69 %

Infolge der Umlagerung des primär gebildeten Azokörpers zum Phenylhydrazon[31] muss der Ring geöffnet werden, und es bildete sich so das Phenylhydrazon der ω-Nitro-ω-oxo-capronsäure (XV). STRAUS und EKHARD[32] konnten eine ähnliche Ringöffnung beim aci-Nitro-α-tetralon beobachten. Verfasser erhielten bei der Zersetzung des aci-Nitro-α-tetralon-kaliums mit verd. Schwefelsäure als Nebenprod. die γ-Phenyl-o-karbonsäure-propyl-nitrolsäure.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf das ölige Nitrocyclohexanon.

Das Öl wurde in wenig Alk. gelöst und frisch dest. Phenylhydrazin in geringem Überschuss unter Eiskühlung hinzugefügt. Es trat sofort Reaktion unter Wärmeentwicklung ein. Die Lösung färbte sich schwarzbraun und nach 12 Stdn hatten sich aus dem verschmierten Reaktionsprod. gelbe Krist. ausgeschieden, die nach Absaugen und Waschen mit Alk. aus 96 proz. Alk. umkrist. wurden. Der Körper ist in der Kälte nur wenig lösl. in Alk. Gelbe aufeinander geschobene Platten F 150°.

Ausbeute: aus 3 g Öl 0,5 g.

0,1864 g Subst. N 32,5 ccm (20°, 719,4 mm)

4,111 mg " N 0,713 ccm (20°, 721 mm)

4,951 mg " CO_2 13,465 mg H_2O 3,09 mg

---

31) BAMBERGER, B.33, 2043 (1900)

32) STRAUS u. EKHARD, A. 444, 164 (1925).

$C_{12}H_{13}N_3O$ (XVII)	ber. C 66,9 %	H 6,1 %	N 19,54 %
(215,11)	gef. C 74,19%	H 6,98%	N 19,16 % N 19,17 %

Die Aufklärung der Konstitution dieses Reaktionsprod. bedarf noch weiterer Untersuchungen.

III. Versuche mit Enoläthern.

Katalytische Hydrierung des α-Phenyl-vinyl-äthyl-äthers

Der erforderliche Phenyl-vinyl-äthyl-äther wurde nach der Vorschrift von CLAISEN[33] aus dem Acetophenon-diäthyl-acetal[34] durch Alkoholabspaltung mit Acetylchlorid und Pyridin dargestellt.

Nach 2 ¼-stünd. Schütteln von 3,51 g Enoläther in 10 ccm abs. Äthylalkohol mit 0,3 g Palladiumschwarz betrug die H_2-Aufnahme 525 ccm (Theorie 531 ccm). In grösserer Verdünnung ging die Hydrierung noch weit rascher. Bei 1,7 g des Äthers in 13 ccm abs. Alk. und 0,153 g Katalysator war die Aufnahme schon nach 30 Min. beendet. Nach der Hydrierung wurde der Alk. abdest. und der gebildete Äthyl-phenyl-äthyl-äther[35] im Vak. rektifiziert. Kp_{12} 69° (TSCHITSCHIBABIN: Kp 185-187°; SPÄTH: Kp_{11} 67-69°). Der erhaltene gesättigte Äther erwies sich gegen Brom beständig.

0,1150 g Subst. CO_2 0,3374 g H_2O 0,0974 g

$C_{10}H_{14}O$ (150,11)	ber. C 79,94 %	H 9,40 %
	gef. C 80,02 %	H 9,46 %

---

33) HOUBEN-WEYL, Methoden der org.Chem. 3,129 (1923).

34) CLAISEN, B. 40, 3908 (1907).

35) THORPE, J. 1869, S.412; SCHRAMM, B. 26, 1710 (1893); TSCHITSCHIBABIN u. JELGASIN, B. 47, 1849 (1914); SPÄTH, C. 1914, I, 2089, M. 35, 331.

1-Methoxy-cyclohexen-1.

Das Cyclohexanon-dimethyl-acetal wurde nach der Vorschrift von HELFERICH und HAUSEN[36] aus Cyclohexanon mit Orthkieselsäure-tetramethylester erhalten. Kp_{21} 62 - 64°.

Für die Gewinnung des Cyclohexenol-methyläthers aus dem Dimethylacetal hat sich die Methode der Alkoholabspaltung mit P_2O_5 und Chinolin als ungeeignet erwiesen.

Um bei der Darst. des Enoläthers die Bildung von Cyclohexanon aus diesem möglichst zu vermeiden, muss mit absolut wasserfreien Ausgangsmaterialien gearbeitet werden. Zu diesem Zweck wurde das Cyclohexanondimethyl acetal über geglühter Pottasche und das Benzoylchlorid über Chlorkalzium aufbewahrt. Das Chinolin wurde kurz vor Gebrauch über P_2O_5 im Vak. dest. Da aber auch so noch die Bildung erheblicher Mengen von Cyclohexanon als Dibenzal-cyclohexanon nachgewiesen werden konnten, muss angenommen werden, dass sich unter den gegebenen Bedingungen aus dem Dimethylacetal teilweise Methyläther abspaltet.

Das Gemisch von Cyclohexanon-dimethyl-acetal (1 Mol), Chinolin (1,5 Mol) und Benzoylchlorid (1 Mol) wurde in einem Rundkolben mit Rückflusskühler, der oben durch ein $CaCl_2$-Rohr verschlossen war, langsam in einem Wasserbad auf 60 - 70° erwärmt und während 4 Stdn. auf dieser Temp. gehalten. Nach dem Erkalten wurde das ausgefallene Chinolinchlorhydrat abgesaugt, mit abs. Äther ausgewaschen, der Äther im Vak. verdampft und das Reaktionsgemisch nochmals nach Zugabe von wenig Chinolin

---

36) HELFERICH u. HAUSEN, B. 57, 798 (1924).

und Benzoylchlorid während einer Stunde auf 70 - 80° erwärmt. Es wurde wieder vom ausgefallenen Chinolinchlorhydrat abfiltriert, der niedrigsiedende Enoläther aus dem Gemisch unter guter Kühlung der Vorlage im Vak. herausdestilliert und rektifiziert. Kp_{12} 36°; Kp_{15} 40 - 41°.

Dem so bereiteten Cyclohexenol-methyläther haftete immer noch etwas Cyclohexanon an, das sich durch Dest. nicht entfernen liess, da ein konstant siedendes Gemisch der beiden Komponenten übergeht. Für die Analyse wurde das Cyclohexanon als Dibenzal-cyclohexanon mit Benzaldehyd und Natronlauge in alk. Lösung abgeschieden. Da sich dabei der Enoläther durch Dest. nicht vom Alk. befreien liess, wurde mit Äther aufgenommen und der Alk. durch Schütteln mit einer gesättigten Chlorkalziumlösung entfernt, die mit Ammoniak gerade alkalisch gemacht war. Darauf wurde die Ätherlösung mit $CaCl_2$ getrocknet und nach Verdunsten des Äthers der Enoläther über $CaCl_2$ im Vak. destilliert. Kp_{12} 36°. Das 1-Methoxy-cyclohexen-1 ist eine farbl. Flüssigkeit von starkem, etwas benzolähnlichem Geruch, die gegen Brom, alkalisches Permanganat, Stickstoffdioxyd und Benzopersäure ausserordentlich ungesättigt ist. Beim Erhitzen mit verd. Salzsäure lieferte der Äther Cyclohexanon, das als Dibenzal-cyclohexanon (F 118°) nachgewiesen wurde.

Ausbeute: 55 - 61 % d.Th.

Der Cyclohexenol-methyläther musste im geschlossenen Rohr und aufgesaugt von Kupferoxyd verbrannt werden, da sein Gemisch mit Sauerstoff zu ausserordentlich heftigen Explosionen Anlass gab.

0,1396 g Subst.	CO_2	0,3816 g	H_2O	0,1335 g	
0,2254 g "	CO_2	0,6174 g	H_2O	0,2224 g	
$C_7H_{12}O$ (112,10)	ber. C	74,93 %		H	10,79 %
	gef. C	74,57 %, 74,73 %		H	10,70 %, 11,04 %

Katalytische Hydrierung von 1-Methoxy-cyclohexen-1.

Der Wasserstoff wurde durch ein $CaCl_2$-Rohr geleitet, da der Enoläther bei Gegenwart von Palladium durch Wasser leicht verseift zu werden scheint.

g Sbst.	abs. Äther	g Pd	H_2-Aufn.	Theorie	Zeit in Min.
2.3	20 ccm	0.3	440	460	60
2.116	20 ccm	0.15	385	423	135
4.248	30 ccm	0.31	750	850	210

Der bei der Hydrierung gebildete und gereinigte gesättigte Äther, das Hexahydro-anisol, hatte den Sdp_{720} 130 - 131°. (IPATIEW: Kp_{753} 143 - 145° [37]; BRUNEL: Kp 135,5° [38])

Für die Analyse wurde die Ätherlösung des hydrierten Rohproduktes zur Reinigung von Cyclohexanon 2 Stdn. auf der Schüttelmaschine mit verd. Natriumbisulfitlösung geschüttelt. Dann wurde der Äther mit $CaCl_2$ getrocknet, und das Hexahydro-anisol destilliert. Der gesättigte Äther zeigte sich gegen Brom stabil.

37) IPATIEW u. LUGOWOJ, C. 1914, I, 1081.

38) BRUNEL, Bl. (3) 33, 272 (1905).

0,1278 g Subst. CO_2 0,3460 g H_2O 0,1444 g

0,1388 g " CO_2 0,3750 g H_2O 0,1546 g

$C_7H_{14}O$ (114,11) ber. C 73,61 % H 12,36 %

gef. C 73,86 %, 73,70 % H 12,64 %
12,46 %

Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf 1-Methoxy-cyclohexen-1.

Die Lösung von 1,32 g des Enoläthers in 3 ccm abs. Äther wurde durch eine Kältemischung gut gekühlt und unter gutem Umschütteln die ber. Menge N_2O_4 (1,07 g) gasförmig eingeleitet. Das N_2O_4 wurde rasch aufgenommen, wobei zuerst ein weisser Körper ausfiel, der sich aber bald wieder löste. Die grüne Ätherlösung wurde nach beendeter Aufnahme noch 1 Std. in der Kältemischung stehen gelassen, dann mit Äther verdünnt und mit einer Suspension von Kalziumkarbonat in Wasser geschüttelt, bis sie gegen Lackmus nicht mehr sauer reagierte. Nach Trocknen ($CaCl_2$) und Verdunsten des Äthers im Vak. blieb ein braunes zähes Öl (1 g) zurück, das noch schwach nach einer Fettsäure roch, und dessen alk. Lösung braunrote Eisenchloridreaktion zeigte.

Phenylhydrazon: Das Öl wurde in wenig Alkohol gelöst und die ber. Menge Phenylhydrazin zugesetzt. Nach 4-täg. Stehen wurden aus der tiefbraunen Lösung Kristalle erhalten. Aus Alk. umkrist. gelbe Nadeln F 165 - 169°.

3,239 mg Subst. N 0,588 ccm (23°, 718 mm)

$C_{12}H_{13}ON_3$ (215,11) ber. N 19,54 %

gef. N 19,76 %

$C_{12}H_{15}ON_3$ (217,12) ber. N 19,34 %

Versuche das Semikarbazon und das Oxim zu erhalten, führten zu keinem Ergebnis.

Einwirkung von Benzopersäure auf 1-Methoxy-cyclohexen-1.

Zur Lösung von 5 g Enoläther in trockenem Chloroform, die mit Kältemischung gekühlt wurde, wurde in kleinen Portionen eine Chloroformlösung von Benzopersäure (2 ½ Mol) zugegeben. Nach 1-stünd. Stehen wurde mit Sodalösung ausgeschüttelt und die Chloroformlösung mit geglühter Pottasche getrocknet. Nach Verdunsten des Chloroforms im Vak. blieb ein Öl mit würzigem Geruch in geringer Menge zurück, das Fehling'sche Lösung in der Hitze reduzierte. Das p-Nitrophenylhydrazon des Cyclohexanol-2-on-1-methyläthers[39] konnte nicht erhalten werden.

Aus der sodaalkalischen Lösung wurde beim Ansäuern Benzoesäure erhalten. Beim Behandeln derselben mit Gasolin in der Wärme blieben geringe Mengen ungelöst. Der ungelöste Rückstand liess sich aus Wasser gut umkristallisieren und hatte F 124° und wurde daher für Benzoesäure gehalten. Es ist aber möglich, dass es sich dabei um die Adipinaldehydsäure[40] (F.124-125°) gehandelt hat. Zur Klärung der Umsetzung sind noch weitere Untersuchungen erforderlich.

---

39) M.BERGMANN u. GIERTH, A. 448, 67 (1926).

40) HARRIES u. NEYMANN, B. 41, 3556 (1908).

LEBENSLAUF.

Ich, Paul Reinhold GARBSCH, bin geboren am 27.X.1901 zu Reindörfel bei Münsterberg in Schlesien als Sohn des Mühlenbesitzers Reinhold Garbsch. Nach Ablegung der Reifeprüfung am humanistischen Gymnasium zu Schweidnitz im März 1921 studierte ich ab S.S. 1921 bis einschliesslich S.S.1925 in Freiburg i.Br. Chemie, Physik und Geologie. Nachdem ich im Sommer 1923 die erste und im Sommer 1924 die zweite Verbandsprüfung abgelegt hatte, fertigte ich ab Ende S.S. 1924 unter Anleitung von Herrn Geheimrat Professor Dr.H.WIELAND im chemischen Institut der Universität Freiburg meine Dissertation an, die ich im chemischen Laboratorium des Staates zu München Ende S.S. 1926 zum Abschluss brachte.